

明 細 書

アルミニウムまたはアルミニウム合金用アルカリ洗浄液及び洗浄方法 技術分野

- [0001] 本発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金製の圧延板及び缶、容器などその成形加工品について、表面に付着した油脂及び成形加工時に発生したアルミ合金の微粉末等の汚れを洗浄除去するアルカリ洗浄液並びに洗浄方法に関する。

背景技術

- [0002] 一般にアルミニウム及びアルミニウム合金は、圧延加工、プレス加工等によって所望の形状に成形加工されて使用されている。例えば、アルミニウム及びアルミニウム合金の容器(以下「アルミニウム容器」という)は、一般にドロ잉及びアイアニングと呼ばれる絞り成形方法によって製缶されている。この加工によって成形されたアルミニウム缶表面には、加工潤滑剤に加えて、成形加工時に発生したアルミ合金の微粉末等の汚れが表面に凝着している。このような汚染物質は、以降の表面処理、塗装に不都合であり、除去するために各種の洗浄が行われている。この洗浄性の優劣は、表面処理、塗装の品質に大きな影響を及ぼすことは公知である。
- [0003] アルミニウム容器を洗浄するのに現在工業的に使用されている洗浄液は、フッ化水素酸と一種またはそれ以上の界面活性剤を含有する硫酸水溶液、またはリン酸、硝酸、三価鉄及び硫酸と一種またはそれ以上の界面活性剤を含有する水溶液である。これらの酸性洗浄液は非常に有効でかつ多くの利点を有している。
- [0004] しかし、欠点として、これらの酸性洗浄液はアルミニウム成形品洗浄ラインに一般に使用されているステンレスや他の鉄合金装置を腐食させるため、メンテナンスに手間を要し、多額な費用が必要となる。また、フッ化水素酸及びフッ化アルミを含有している廃液は、フッ素の廃液処理の点で環境問題を含んでいる。また三価鉄含有洗浄液は、70℃を越える高温処理であることからエネルギー問題を有している。
- [0005] これらの問題点を解決するために、今までに幾つかのアルミニウム容器用のアルカリ洗浄液が提案されている。特許文献1〜5において、特定のアルカリ洗浄液の組成が提案されているが工業上性能が不十分であり、またアルカリ洗浄後に酸洗又は酸

性液での中和工程を条件とする提案も行われているが、いずれの場合もいまだ工業上全く量産技術として存在していない。この理由は、アルカリ洗浄で厚くなった酸化膜を溶解させる目的でアルカリ洗浄後に酸洗工程を導入することが変色防止及び塗装密着性を得るために有効でありかつ必要であるが、既存設備上の制約もあり工業化できていない。

- [0006] 特許文献5では、アルカリ洗浄液を、一種または二種以上のアルカリビルダー、アミノアルキルホスホン酸及びヒドロキシアルキルジホスホン酸から選ばれる少なくとも一種の化合物と、グルコン酸アルカリ金属塩、蔞酸アルカリ金属塩、酒石酸アルカリ金属塩またはソルビトールから選ばれる少なくとも一種のアルミニウムイオン封鎖剤と界面活性剤からなる組成を特定して、被洗浄アルミニウム容器表面上の酸化膜の成長またはMgの偏析を抑え、酸洗工程を必要としない技術を提案している。
- [0007] しかしながらこの技術も工業的連続生産を意図していない。尚、アルカリ洗浄液の管理は、現場的適格な管理方法はなく、大体アルカリ度と表面張力を目安とするというのが1993年当時の技術水準であった(非特許文献1)。
- [0008] しかし、特許文献5にて公開されたアルカリ洗浄液は特定の金属イオン成分の混入に対して強く影響を受けることが判明した。工業的に連続生産を行う場合、特定の金属イオン成分の挙動・状態は、次の通りであることが分かった。即ち、特定の金属イオン成分は、洗浄液に使用する水中に存在し、あるいはアルミニウム合金から溶け出し、その量は変動する。この金属イオン成分量の変動により、安定した均一エッチング性能が連続的に維持できないのである。特にアルミニウム容器の洗浄においては局部腐食(以下「孔食」という)が起こり易く、缶のフランジ割れに繋がるのが重大な欠点である。

また、生産ラインでは設備のメンテナンス等でアルカリ洗浄液の廃棄更新を行うことがある。廃棄した後は、新しくアルカリ洗浄液を作成して連続生産を開始する。連続生産においては、アルカリ洗浄液の一部を一定量廃棄し、廃棄量に見合う分の新しいアルカリ洗浄液を加える。アルカリ洗浄液中には、アルミニウム合金の処理に伴い溶け出す特定の金属イオン成分が連続的に増え、その後、一定期間で飽和状態に達する。アルカリ洗浄液中の特定の金属イオン成分濃度が飽和状態に達するまでの

期間は、アルカリ洗浄液を溜める槽の大きさと、前記廃棄更新量によって決まり、多くのラインでは、飽和状態に達するまで10時間程度を必要とする。この間、かかるアルカリ洗浄液中の特定の合金成分濃度は変動して一定の性能が得られず、処理したアルミニウム容器は商業上許容できないものが発生する可能性がある。この間に生産するアルミニウム容器の量は50万個以上にもなり、非常に不利である。

特許文献1:特開昭59-133382号公報

特許文献2:特許2587916公報

特許文献3:特開昭62-247090号公報

特許文献4:特開昭62-182291号公報

特許文献5:特開平4-187788

非特許文献1:NPシリーズ「表面洗浄技術」槇書店発行、1993年11月10日初版、
1998年10月10日発行1版2刷第91頁

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、従来のアルカリ洗浄液の欠点である以上の問題を解決するものであって、酸性洗浄液と同等以上の耐食性を達成して、且つ酸性洗浄液の欠点であった装置腐食性、廃液処理性、熱エネルギーコストの問題を軽減し、且つ、生産安定性に優れたアルミニウム及びアルミニウム合金のアルカリ洗浄液及び洗浄方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、従来のアルミニウム用アルカリ洗浄の抱える工業的な連続生産の問題を解決するために鋭意検討し、以下の結論を得た。有機ホスホン酸及びその塩の役割は、洗浄前にアルミニウム及びアルミニウム合金表面に存在する合金成分を封鎖、または存在する金属石鹼中の合金成分を封鎖分解し、均一エッチングさせることにあり、連続的な均一エッチングの維持のために、有機ホスホン酸及びその塩と特定の安定度定数にある金属イオンの比率は請求項2の範囲が好ましい。

[0011] 本請求項2のアルカリ洗浄液の原理を、図1を参照して説明する。

有機ホスホン酸及びその塩に対して特定の金属イオンが所定量未満しか存在しな

い場合であり(図1 Aゾーン)、エッチング量が多いが、アルミニウム及びアルミニウム合金表面が均一にエッチングされず、孔食となりフランジ割れの原因となる。即ち、連続的に均一なエッチングを維持できなくなる。

一方有機ホスホン酸及びその塩と特定の金属イオン成分の比率が特定の範囲であれば(図1 Bゾーン)、金属イオンの比率が変動してもそのエッチング量は一定であり均一エッチングを維持することができる(以下 この現象を「キレート緩衝効果」と呼ぶ)。

さらに金属イオンの比率が特定の範囲を超えると(図1 Cゾーン)、エッチング量が低下し、有機ホスホン酸及びその有機ホスホン酸及びその塩がその役割を果たすことができなくなることにより、均一エッチング性に劣り、脱スマット性などの性能面においても不具合を発生する。本発明では連続生産において、特定の金属イオン成分が所定範囲内で変動しても、安定した均一エッチングを維持し、良好な品質のアルミニウム成形品を作成することができる。

[0012] 即ち、アルカリ金属水酸化物、炭酸アルカリ金属塩及び無機リン酸アルカリ金属塩、珪酸アルカリ金属塩から選ばれる一種または二種以上のアルカリビルダーを総量で0.5〜40g/L、有機ホスホン酸及びその塩から選ばれる一種以上を0.2〜10g/L、有機ホスホン酸及びその塩との安定度定数が5.0〜14.0の金属イオンをから選ばれる一種以上の金属イオンを0.001〜2g/L、界面活性剤を0.1〜10g/L、含有することを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金用アルカリ洗浄液をpH9.0〜13.0に調整して30〜70℃で、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面をスプレー法または浸漬法で2〜120秒間、処理することにより均一エッチング性に優れ、孔食を抑制することにより従来抱える様々な課題が解決できた。

[0013] アルカリ金属塩の供給源はカリウムまたはナトリウムの、水酸化物、炭酸塩及び無機リン酸塩、珪酸塩からなり、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等、リン酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム等が挙げられ、これらを少なくとも一種あるいは二種以上が使用でき、配合の組合せは、特に限定されるものではない。しかしスラッジ発生の観点からカリウムが塩であることが望ましく、特に成分のモル比で60%以上がカリウムであることが望ましい。適正な含有量は総量で0.5〜40g/L

であり、好ましくは1.0～10.0g/Lがよい。0.5未満では、エッチング不足となりアルミニウム表面が不均一となる。また40g/Lを越えると、エッチング及び性能面からもそれ以上の効果は認められず、またアルミニウム表面がエッチング過剰により肌荒れを起こすため好ましくない。

[0014] 有機ホスホン酸の供給源は、アミノトリメチレンホスホン酸またはエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸が、またヒドロキシアルキルジホスホン酸としては1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸が挙げられる。適正な含有量としては0.2～10.0g/Lであり、好ましくは1.0～5.0g/Lである。0.2g/L未満ではスマットの抑制効果が認められず、10.0g/Lを越える量を含含有させても著しい効果が認められず、またコスト高になり好ましくない。

[0015] 有機ホスホン酸及びその塩との安定度定数が5.0～14.0の金属イオンとしては、マンガンイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、鉄イオン、亜鉛イオン、銅イオンが好ましい。その供給源としては、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、硝酸塩等で使用でき、特に限定されるものではない。また使用水中の金属イオン、作業時にアルミニウム合金素材から溶出してくる金属イオンも有効である。これらを一種あるいは二種以上含有しても構わない。有機ホスホン酸及びその塩との安定度定数が5.0～14.0であれば、キレート緩衝効果により安定した効果が得られる。安定度定数が5.0未満では、連続的に均一エッチング性が得られず、14.0を超えると脱スマット性が劣る結果となる。尚、有機ホスホン酸及びその塩との安定度定数は「入門キレート化学 改定第二版 上野景平著 P67～78」などに記載されているpH滴定法によって求められている。適正な含有量としては0.001～2g/L、好ましくは0.01～1g/Lがよい。金属イオンの総量が0.001g/L未満では、有機ホスホン酸及びその塩とのキレート緩衝効果が不足して十分な均一エッチング性が得られなくなる。2g/Lを越えると脱スマット効果が不足するため好ましくない。

[0016] またアルミニウム金属イオンの封鎖剤を含有する場合は、グルコン酸、ヘプトグルコン酸、グリコール酸、蔞酸、クエン酸、酒石酸、マロン酸、ギ酸、グルタル酸、プロピオン酸、コハク酸、リンゴ酸、乳酸、酢酸、安息香酸が挙げられ、一種あるいは二種以上の化合物を使用でき、特に限定されるものではない。適正な含有量は0.1～10

. 0g/Lであり、好ましくは0.5〜5.0g/Lがよい。0.1未満ではアルミニウム表面から溶出してくるアルミニウムイオンを封鎖する効力が弱くアルミニウムイオンの蓄積によりスラッジ等の沈殿物が出ることもあり、10.0g/Lを越える量を含むさせても著しい効果が認められず、またコスト高になり好ましくない。

[0017] 界面活性剤は、カチオン型界面活性剤、アニオン型界面活性剤または非イオン型界面活性剤と特定するものではないが、例えばノニオン型では、環境面で例えばアルキルアルコールのエチレンオキサイド付加物及び／またはプロピレンオキサイド付加物であるものを含有する。添加量は0.1〜10.0g/Lであり、好ましくは0.5〜5.0g/Lである。0.1g/L未満では脱脂力が不十分となり、水濡れ不十分から塗膜剥離が発生する。10.0g/Lを越える量を含むさせても著しい効果が認められず、また脱脂後の水洗槽における発泡が起こるため好ましくない。

[0018] 本発明のアルカリ洗浄液の濃度管理を容易にするために、予め一定量のアルミニウムイオンを洗浄液中に存在させても構わない。生産ラインにおける洗浄液の濃度は、一般的に自動濃度管理装置と呼ばれる装置を用いて洗浄液の濃度を一定に維持している。広く用いられている方法として、例えば、電気伝導度管理が挙げられる。この方法は本発明のアルカリ洗浄液にも有効である。本発明のアルカリ洗浄液を用いて連続生産を行うと、アルミニウムあるいはアルミニウム合金から溶出するアルミニウムイオンが洗浄液中に蓄積して、一定量で飽和する。一般的にその量は、アルミニウムイオンとして200〜2000mg/Lであり、飽和に達する量は生産ラインの特性により異なる。アルミニウムイオンが飽和した状態では、本発明のアルカリ洗浄液の濃度は電気伝導度で管理することができる。しかし、アルミニウムイオンが殆ど含まれない状態からアルミニウムイオンを多量に含む状態へ変わる状態では電気伝導度でアルカリ洗浄液の必須成分の濃度管理は難しい。この理由は、アルミニウムイオン濃度の差が電気伝導度の差として大きく現れるためである。このような現象は、生産ラインで洗浄液を廃棄した後、新しく洗浄液を作成して生産を再開する場合などが挙げられる。この問題を解決するには、実際の生産ラインで飽和に達する量と同等のアルミニウムイオン量を予め添加するとよい。尚、アルミニウムイオンを添加する方法は特に限定されるものではない。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下に幾つかの実施例と比較例を共に挙げ、本発明の効果をさらに具体的に説明する。用いた試験材料、試験条件、試験方法は以下の通りである。

(1) 試験材料

JIS A3004合金アルミニウム板をDI加工した未洗浄容器(66mm ϕ \times 124mmH)
50缶

[0020] (2) 試験条件

本発明の処理液は連続生産における、処理安定に優れることを特徴としており、評価はアルカリ洗浄液を新しく作成した時点での性能とアルミニウム容器を一定数量洗浄処理し、加工負荷をかけた後の性能で評価した。つまり、アルカリ洗浄液に加工負荷をかけた前後での性能が共に良好であれば連続処理性が良好であるといえる。前記容器の処理数量は、試験に用いるアルカリ洗浄液中に約1000mg/Lのアルミニウムイオンが溶け出す数量に設定した。この理由は、実際の生産ラインで前記容器を洗浄処理する際、アルミニウムイオンの飽和濃度は500～1500mg/L程度であるため、これを参考にした。

処理工程を以下に示す。まず、処理工程[1]に従い加工負荷をかける前のアルカリ洗浄液で評価缶を作成する。手順は次の通りである。(a) DI加工した未洗浄容器を本発明のアルカリ洗浄液を用いて、スプレー処理にて洗浄する。(温度、時間、アルカリ洗浄液の詳細は実施例に記載した。)(b) ついで、水道水を20秒スプレーしてアルカリ洗浄液を洗い流し、(c) ついで脱イオン水を20秒スプレーした後に、(d) 200℃に設定した熱風乾燥炉で2分間乾燥した。

その後、処理工程[2]に示す条件で、1リットル当たり100缶(DI加工したアルミニウム容器)を洗浄処理した。この操作によりアルミニウムイオンとして約1000mg/Lがアルカリ洗浄液中に溶出する。アルカリ洗浄液はアルミニウム容器を洗浄処理することによりpHが低下するが、pHは常に監視し、初期のpHを維持する様に、水酸化カリウムにて調整を行った。その後、処理工程[2]の方法で加工負荷をかけた後のアルカリ洗浄液を用いて評価缶を処理工程[1]の方法で作成した。

また、加工負荷をかけることにより、アルカリ洗浄液中にアルミニウム素材に含まれ

る合金成分もアルミニウムと共に溶出するが、アルカリ洗浄液中に含まれる金属イオンの量は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)を用いて測定した。尚、測定した金属イオンは有機ホスホン酸及びその塩との安定度定数が5.0〜14.0である、Ca、Mg、Mn、Fe、Zn、Cuについて定量し、金属の総量で示した。

[0021] 工程[1]:連続操業前を想定

(a)脱脂

(b)水洗(20秒スプレー)

(c)脱イオン水洗(20秒スプレー)

(d)乾燥(200℃ 2分 熱風)

工程[2]:連続操業中を想定

(e)溶解(10缶×100バッチ×60秒:連続処理想定)

(f)脱脂

(g)水洗(20秒スプレー)

(h)脱イオン水洗(20秒スプレー)

(i)乾燥(200℃ 2分 熱風)

[0022] (3)確性試験方法及び評価

・脱スマット性

工程[1][2]の丸4乾燥後の容器内側側面から同一セロテープにより3箇所テープ剥離し、テープに残存しているスマットを目視により5点満点で評価。

残存スマットなし(優)○-△-×(劣)残存スマットあり

・水濡れ性

工程[1][2]の丸2水洗終了、容器を30秒間放置し、その時の水濡れ面積を%で評価。

・塗料密着性

工程[1][2]の丸4乾燥後、エポキシ-尿素系を塗布し、215℃、3分間焼付け(膜厚5 μ)、その後に容器内面にクロスカット及び基盤目を入れ、下記試験液の

沸騰液中に60分間浸漬、水洗後自然乾燥の後にテープ剥離を行い、剥離度

合を

目視により評価。

剥離なし(優)○-△-×(劣)試験部全面剥離

<試験液>

塩化ナトリウム 5g/リットル 脱イオン水

クエン酸 5g/リットル 脱イオン水

・滞留外観

工程[1][2]後、胴部と底部の処理ムラ外観を目視にて評価

処理ムラなし(優)○-△-×(劣)処理ムラあり

・均一エッチング性

工程[1][2]後、缶底部をSEM(走査型電子顕微鏡)にて容器底部外面を
×10000倍で観察、10cm×6.7cmのSEM写真の中に局部エッチングによる孔が
何点あるか目視評価

孔の数:0-10(○)

6-15(△)

16以上(×)

均一エッチング(優)○-△-×(劣)孔食

[0023] 本発明のアルカリ洗浄液及びその使用方法をさらに詳しく説明するため、次に実施例を述べる。これらの実施例は単に説明の目的のものであって、本発明が実施例の

みに限定されることを意味するものではない。

[0024] 加工負荷前の洗浄液(1)～(13)、加工負荷後の洗浄液(1')～(13')を用いて、以下処理液成分における性能の確認を行った。

<実施例1>

洗浄液(1)

使用水:水道水(金属イオンとして) 0.027g/L

炭酸カリウム 5.0g/L

ヒドロキシアルキルジホスホン酸 3.0g/L

酒石酸 2.0g/L
 界面活性剤 4.0g/L
 塩化カルシウム(カルシウムとして) 0.01g/L
 炭酸マグネシウム(マグネシウムとして) 0.01g/L

[0025] [表1]

	有機ホスホン酸：金属イオン総量	有機ホスホン酸：金属イオン
洗浄液(1)	3g/L：0.047g/L	100:1.2
加工負荷後の 洗浄液(1')	3g/L：0.077g/L (分析実測値)	100:2.6

[0026] 加工負荷後の洗浄液 (1')

pH 10.5

処理条件

温度:50℃

方法:スプレー

時間:30秒

*使用水

(1)水道水の場合 → 金属イオン総量:27.0ppm (Ca、Mg、Feの総量)

(2)純水の場合 → 金属イオン総量: 0.0ppm

[0027] 実施例2

洗浄液(2)

使用水:純水(金属イオンとして) 0.0g/L

水酸化カリウム 0.5g/L

炭酸カリウム 5.0g/L

ヒドロキシアルキルジホスホン酸 3.0g/L

ギ酸 5.0g/L

界面活性剤 1.0g/L

アルミン酸カリウム 1.0g/L

硫酸鉄(鉄イオンとして) 0.003g/L

[0028] [表2]

	有機ホスホン酸：金属イオン総量	有機ホスホン酸：金属イオン
□ 洗浄液(2)	3g/L：0.003g/L	100:0.1
└─ 加工負荷後の 洗浄液(2')	3g/L: 0.033g/L (分析実測値)	100:1.1

[0029] 加工負荷後の洗浄液(2')

pH 11.0

処理条件

温度:40℃

方法:スプレー

時間:50秒

[0030] 実施例3

洗浄液(3)

使用水:水道水(金属イオンとして) 0.027g/L

水酸化カリウム 1.0g/L

炭酸カリウム 10.0g/L

ヒドロキシアルキルジホスホン酸 5.0g/L

酢酸 5.0g/L

界面活性剤 6.0g/L

アルミン酸ナトリウム 2.0g/L

炭酸カルシウム(カルシウムとして) 0.2g/L

硫酸マグネシウム(マグネシウムとして) 0.3g/L

[0031] [表3]

	有機ホスホン酸：金属イオン総量	有機ホスホン酸：金属イオン
□ 洗浄液(3)	5g/L：0.527g/L	100:10.5
└─ 加工負荷後の 洗浄液(3')	5g/L: 0.557g/L (分析実測値)	100:11.1

[0032] 加工負荷後の洗浄液(3')

pH 11.5

処理条件

温度:60℃

方法:スプレー

時間:60秒

[0033] 実施例4

洗浄液(4)

使用水:水道水(金属イオンとして) 0.027g/L

水酸化カリウム 1.0g/L

炭酸カリウム 10.0g/L

ヒドロキシアルキルジホスホン酸 5.0g/L

ヘプトグルコン酸 7.0g/L

界面活性剤 6.0g/L

アルミン酸ナトリウム 2.0g/L

炭酸マンガ(マンガンとして) 0.005g/L

[0034] [表4]

	有機ホスホン酸:金属イオン総量	有機ホスホン酸:金属イオン
┌ 洗浄液(4)	5g/L:0.032g/L	100:0.6
└ 加工負荷後の 洗浄液(4')	5g/L:0.062g/L (分析実測値)	100:1.2

[0035] 加工負荷後の洗浄液(4')

pH 12.5

処理条件

温度:40℃

方法:スプレー

時間:50秒

[0036] 実施例5

洗浄液(5)

使用水:純水(金属イオンとして) 0.0g/L

水酸化カリウム 1.0g/L

炭酸カリウム 10.0g/L

ヒドロキシアルキルジホスホン酸 2.0g/L

マロン酸 4.5g/L
 界面活性剤 8.0g/L
 硝酸カルシウム(カルシウムとして) 0.08g/L

[0037] [表5]

	有機ホスホン酸：金属イオン総量	有機ホスホン酸：金属イオン
洗淨液(5)	5g/L：0.08g/L	100:1.6
加工負荷後の洗淨液(5')	5g/L：0.11g/L (分析実測値)	100:2.2

[0038] 加工負荷後の洗淨液(5')

pH 11.5

処理条件

温度:60℃

方法:スプレー

時間:100秒

[0039] 実施例6

洗淨液(6)

使用水:純水(金属イオン) 0.0g/L

水酸化カリウム 1.0g/L

炭酸カリウム 10.0g/L

ヒドロキシアルキルジホスホン酸 5.0g/L

グルタル酸 8.0g/L

界面活性剤 3.0g/L

アルミン酸ナトリウム 3.0g/L

硫酸マンガン(マンガンとして) 0.5g/L

[0040] [表6]

	有機ホスホン酸：金属イオン総量	有機ホスホン酸：金属イオン
洗淨液(6)	5g/L：0.5g/L	100:10.0
加工負荷後の洗淨液(6')	5g/L：0.53g/L (分析実測値)	100:10.6

[0041] 加工負荷後の洗淨液(6')

pH 10.6

処理条件

温度:60°C

方法:スプレー

時間:50秒

[0042] 実施例7

洗浄液(7)

使用水:水道水(金属イオンとして) 0.027g/L

水酸化カリウム 1.0g/L

炭酸カリウム 10.0g/L

ヒドロキシアルキルジホスホン酸 7.0g/L

ヘプトグルコン酸 0.5g/L

界面活性剤 1.0g/L

硫酸鉄(鉄として) 0.1g/L

硫酸マグネシウム(マグネシウムとして) 0.1g/L

[0043] [表7]

	有機ホスホン酸：金属イオン総量	有機ホスホン酸：金属イオン
□ 洗浄液(7)	7g/L:0.227g/L	100:3.2
└─ 加工負荷後の └─ 洗浄液(7)	7g/L:0.257g/L (分析実測値)	100:3.7

[0044] 加工負荷後の洗浄液(7')

pH 11.0

処理条件

温度:60°C

方法:スプレー

時間:50秒

[0045] 実施例8

洗浄液(8)

使用水:水道水(金属イオンとして) 0.027g/L

メタ珪酸ナトリウム	0.1g/L
リン酸ナトリウム	1.0g/L
ヒドロキシアルキルジホスホン酸	9.0g/L
蓚酸	5.0g/L
界面活性剤	6.0g/L
アルミン酸ナトリウム	3.0g/L
硫酸マグネシウム(マグネシウムとして)	0.2g/L

[0046] [表8]

	有機ホスホン酸：金属イオン総量	有機ホスホン酸：金属イオン
洗浄液(8)	9g/L: 0.227g/L	100:2.5
加工負荷後の洗浄液(8')	9g/L: 0.257g/L (分析実測値)	100:2.9

[0047] 加工負荷後の洗浄液(8')

pH 13.0

処理条件

温度: 70°C

方法: スプレー

時間: 5秒

[0048] 比較例1

洗浄液(9)

使用水: 純水(金属イオンとして) 0.0g/L

水酸化カリウム 0.5g/L

炭酸カリウム 5.0g/L

ヒドロキシアルキルジホスホン酸 3.0g/L

ヘプトグルコン酸 3.0g/L

界面活性剤 3.0g/L

[0049] [表9]

	有機ホスホン酸：金属イオン総量	有機ホスホン酸：金属イオン
洗浄液(9)	3g/L: 0g/L	100:0
加工負荷後の洗浄液(9')	3g/L: 0.03g/L (分析実測値)	100:0.6

[0050] 加工負荷後の洗浄液(9')

pH 11.0

処理条件

温度:50℃

方法:スプレー

時間:30秒

[0051] 比較例2

洗浄液(10)

使用水:水道水(金属イオンとして) 0.027g/L

水酸化カリウム 1.0g/L

炭酸カリウム 5.0g/L

ヒドロキシアルキルジホスホン酸 0.0g/L

安息香酸 0.5g/L

界面活性剤 6.0g/L

硫酸マンガン(マンガンとして) 0.3g/L

炭酸マグネシウム(マグネシウムとして) 0.3g/L

[0052] [表10]

	有機ホスホン酸：金属イオン総量	有機ホスホン酸：金属イオン
□ 洗浄液(10)	0g/L:0.627g/L	100:∞
└─ 加工負荷後の 洗浄液(10')	0g/L:0.657g/L (分析実測値)	100:∞

[0053] 加工負荷後の洗浄液(10')

pH 11.5

処理条件

温度:50℃

方法:スプレー

時間:70秒

[0054] 比較例3

洗浄液(11)

使用水:純水(金属イオンとして) 0.0g/L
 水酸化カリウム 0.5g/L
 炭酸カリウム 5.0g/L
 ヒドロキシアルキルジホスホン酸 0.2g/L
 グルコン酸 3.0g/L
 界面活性剤 3.0g/L
 塩化カルシウム(カルシウムとして) 0.02g/L
 硫酸鉄(鉄として) 0.02g/L

[0055] [表11]

	有機ホスホン酸：金属イオン総量	有機ホスホン酸：金属イオン
□ 洗浄液(11)	0.2g/L：0.040g/L	100:20
加工負荷後の → 洗浄液(11')	0.2g/L：0.075g/L (分析実測値)	100:37.5

[0056] 加工負荷後の洗浄液(11')

pH 12.0

処理条件

温度:40℃

方法:スプレー

時間:100秒

[0057] 比較例4

洗浄液(12)

使用水:純水(金属イオンとして) 0.0g/L
 水酸化カリウム 0.5g/L
 炭酸カリウム 5.0g/L
 ヒドロキシアルキルジホスホン酸 3.0g/L
 プロピオン酸 1.0g/L
 界面活性剤 2.0g/L
 アルミン酸ナトリウム 1.0g/L
 硝酸カルシウム(カルシウムとして) 0.05g/L

[0058] [表12]

	有機ホスホン酸：金属イオン総量	有機ホスホン酸：金属イオン
□ 洗浄液(12)	3g/L：0.05g/L	100:1.6
└─ 加工負荷後の 洗浄液(12')	3g/L: 0.08g/L (分析実測値)	100:2.7

[0059] 加工負荷後の洗浄液(12')

pH 13.5

処理条件

温度:60℃

方法:スプレー

時間:20秒

[0060] 比較例5

日本パーカライジング株式会社製 酸性脱脂剤CL-L450

pH:1.0

処理条件

温度:50℃

方法:スプレー

時間:50秒

[0061] 上記実施例1～8、比較例1～5、洗浄液(1)～(13)の評価結果を表13に示す。

[0062] [表13]

	洗 浄 液	効 果				
		脱マット性	水濡れ性 (%)	塗料密着性	滞留外観	均一 エッチング性
実 施 例	1	○	100	○	○	○
	2	○	100	○	○	○
	3	○	100	○	○	○
	4	○	100	○	○	○
	5	○	100	○	○	○
	6	○	100	○	○	○
	7	○	100	○	○	○
	8	○	100	○	○	○
比 較 例	9	○	100	×	×	×
	10	×	5	×	×	×
	11	○	100	○	○	○
	12	○	100	○	×	×
	13	○	100	○	○	○

[0063] 上記実施例1～8、比較例1～7、洗浄液(1')～(13')の評価結果を表14に示す。

[0064] [表14]

	洗 浄 液	効 果				
		脱スマット性	水濡れ性 (%)	塗料密着性	滞留外観	均一 エッチング性
実 施 例	1'	○	100	○	○	○
	2'	○	100	○	○	○
	3'	○	100	○	○	○
	4'	○	100	○	○	○
	5'	○	100	○	○	○
	6'	○	100	○	○	○
	7'	○	100	○	○	○
	8'	○	100	○	○	○
比 較 例	9'	○	100	○	○	○
	10'	×	5	×	×	×
	11'	×	30	×	×	×
	12'	○	100	○	×	×
	13'	—	—	—	—	—

[0065] 表13, 14の結果から明らかなように、実施例1～8に記載の洗浄液(1)～(13)、(1')～(13')に示す本発明のアルカリ洗浄剤は脱スマット性、水濡れ性、塗装密着性、滞留外観、均一エッチング性すべてに優れており、比較例の酸性脱脂剤と同等以上の性能を示した。有機ホスホン酸及びその塩との安定度定数が5.0～14.0の金

属イオンが配合されていない比較例1の洗浄液(9)では塗装密着性、滞留外観、均一エッチング性に劣っていたが、溶出工程にて合金成分が適量溶出した洗浄液(9')では、金属イオンと有機ホスホン酸との比率が適正範囲となり、すべての性能で良好であった。また有機ホスホン酸及びその塩が配合されていない比較例2では、すべての性能において劣っていた。有機ホスホン酸塩に対する金属イオンの配合量が過剰である比較例3においてもすべてにおいて性能が劣っていた。また有機ホスホン酸及びその塩との安定度定数が5.0〜14.0の金属イオンが適正範囲で配合されている比較例4においては、pHがその上限を超えており、滞留外観、均一エッチング性において劣っていた。

産業上の利用可能性

- [0066] 本発明に係わるアルカリ洗浄液及び洗浄方法は、アルミニウム表面の均一エッチング性に優れ、実用上問題となっていたライン滞留、孔食性など様々な問題を解決するに至った。かつ酸洗浄が抱える問題である、メンテナンス性、廃水処理性、作業性においても全て優れた性能をもたらすことができる。

図面の簡単な説明

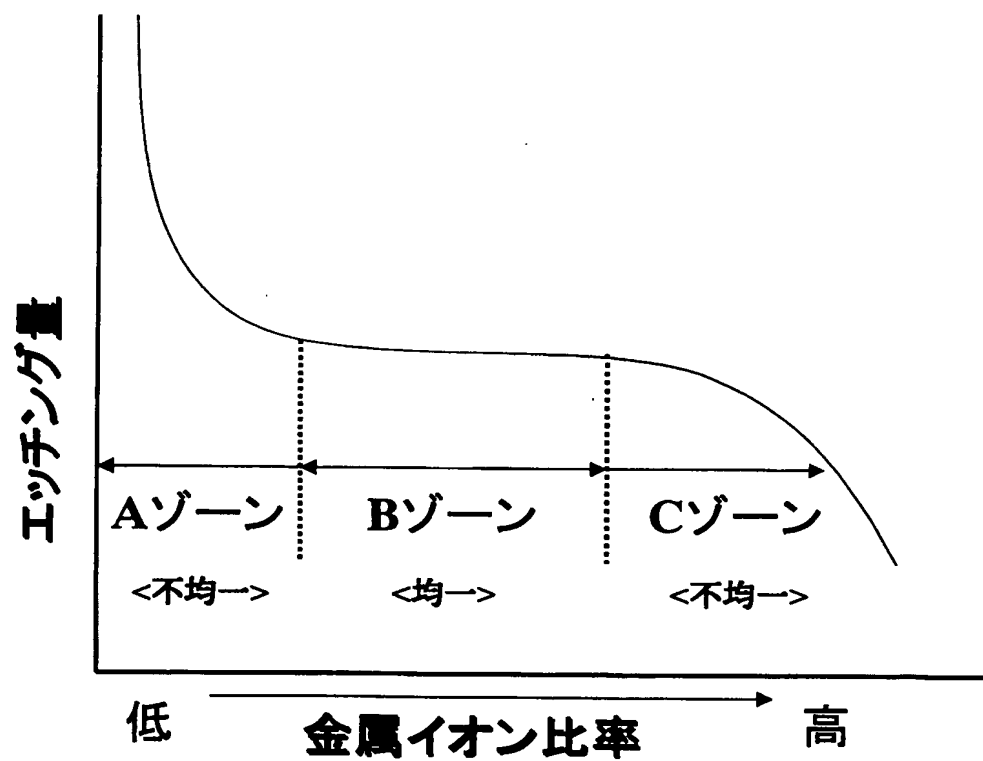
- [0067] [図1]金属イオン比率(横軸)とエッチング量(縦軸)の関係を示し、本請求項2の洗浄液の原理を表わすグラフである。

請求の範囲

- [1] アルカリ金属水酸化物、炭酸アルカリ金属塩及び無機リン酸アルカリ金属塩、珪酸アルカリ金属塩から選ばれる一種または二種以上のアルカリビルダーを総量で0.5〜40g/L、有機ホスホン酸及びその塩から選ばれる一種を0.2〜10g/L、有機ホスホン酸及びその塩との安定度定数が5.0〜14.0の金属イオンから選ばれる一種または二種以上の金属イオンを0.001〜2g/L、界面活性剤を0.1〜10g/L、を含有することを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金用アルカリ洗浄液。
- [2] 前記有機ホスホン酸及びその塩から選ばれる一種以上(A)、有機ホスホン酸及びその塩との安定度定数が5.0〜14.0の金属イオンをから選ばれる一種または二種以上の金属イオン(B)の含有量が重量比率で、(A):(B)100:0.05〜20の範囲にあることを特徴とする請求項1記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金用アルカリ洗浄液。
- [3] 前記のアルカリ洗浄液が、さらにグルコン酸、ヘプトグルコン酸、グリコール酸、蔞酸、クエン酸、酒石酸、マロン酸、ギ酸、グルタル酸、プロピオン酸、コハク酸、リンゴ酸、乳酸、酢酸、安息香酸及びその塩から選ばれる一種または二種以上のキレート剤を0.1〜10.0g/L含有することを特徴とする請求項1または2記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金用アルカリ洗浄液。
- [4] 前記有機ホスホン酸及びその塩との安定度定数が5.0〜14.0の金属イオンがマンガンイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、鉄イオン、亜鉛イオン、銅イオンから選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする請求項1から3までの何れか1項記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金用アルカリ洗浄液。
- [5] 前記アルカリ金属水酸化物、炭酸アルカリ金属塩のアルカリ金属換算のモル比で60%以上がカリウムであることを特徴とする請求項1から4までの何れか1項記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金用アルカリ洗浄液。
- [6] 前記アルカリ洗浄液のpHが9.0〜13.0の範囲にあることを特徴とする請求項1から5までの何れか1項記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金用アルカリ洗浄液。
- [7] 請求項1から6までの何れか1項記載のアルカリ洗浄液を、温度30〜70℃、にてアルミニウムまたはアルミニウム合金と2〜120秒接触させることにより洗浄した後、水洗す

ることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金用アルカリ洗浄方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012382

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23G1/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23G1/22, C11D7/06, C11D7/10, C11D7/14, C11D10/02, B08B3/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-64700 A (Chelest Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), Claims; Par. Nos. [0012], [0020] (Family: none)	1-7
Y	JP 4-187788 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 06 July, 1992 (06.07.92), Claims & US 5382295 A1 & WO 92/8824 A1 & EP 558643 B & CA 2095809 A1	1-7
A	JP 9-111465 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 November, 2004 (22.11.04)

Date of mailing of the international search report
07 December, 2004 (07.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012382

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 50-1689 B1 (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 21 January, 1975 (21.01.75), (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23G1/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23G1/22, C11D7/06, C11D7/10, C11D7/14, C11D10/02, B08B3/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-64700 A (キレスト株式会社) 2001.03.13 【特許請求の範囲】欄, 【0012】, 【0020】 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 4-187788 A (日本パーカライジング株式会社) 1992.07.06 特許請求の範囲 &US 5382295 A1 &WO 92/8824 A1 &EP 558643 B &CA 2095809 A1	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 11. 2004

国際調査報告の発送日

07.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大畑 通隆

4 R

9443

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-111465 A(日本パーカライジング株式会社) 1997. 04. 28 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 50-1689 B1(日本化学工業株式会社) 1975. 01. 21 (ファミリーなし)	1-7